

\~15~

DERWENT-ACC-NO: 1985-314063

DERWENT-WEEK: 198550

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording material - contg. molybdenum
tri:oxide
layer between base and recording layer

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0076161 (April 16, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 60219097 A</u>	November 1, 1985	N/A
005 N/A		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11C013/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60219097A

BASIC-ABSTRACT:

Pref. MoO₃ layer thickness is 10-500 angstroms (pref. 30-300 angstroms, further pref. 30-200 angstroms). MoO₃ layer may contain SiO₂, Al₂O₃, GeO, In₂O₃, etc.
Recording layer material is e.g., Te, Zn, Sn, In, Bi, As, Sb, Ge, Si, SnS, GeS, ZrO₂, etc. Intermediate layer made of halogenised polyolefin, halogenised polyhydroxystyrene, chlorine-contained rubber, SiO, SiO₂, etc. with thickness 0.05-50 micron (pref. 0.2-30 micron).

USE/ADVANTAGE - The recording material is recorded with high energy beam such as laser. The material has improved recording sensitivity, light reflection ratio of recording layer, long period stability of recorded information, resolution and S/N ratio.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MATERIAL CONTAIN MOLYBDENUM TRI OXIDE
LAYER BASE

RECORD LAYER

DERWENT-CLASS: A89 E31 G06 P75 T03 W04

CPI-CODES: A12-L03; A12-W01; E35-Q; G06-A; G06-C06; G06-D; G06-F04;

EPI-CODES: T03-B01; W04-C01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A542 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805

C807 M411 M781 M903 M910 Q010 Q130 R043

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1924U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0207 0209 0231 0232 0325 0353 2003 2654 2729 2841
2851

Multipunch Codes: 014 032 04- 041 046 055 059 062 063 231 241 445 477
575 596
634 649 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-135744

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-233201

PAT-NO: JP360219097A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60219097 A
TITLE: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: November 1, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOSHIDA, KATSUYUKI
TAKAHASHI, YONOSUKE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJI PHOTO FILM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59076161

APPL-DATE: April 16, 1984

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11C013/04

US-CL-CURRENT: 346/135.1, 347/264

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled recording medium capable of recording information by using a light beam with high energy density, having high sensitivity, resolution and light reflectance, excellent in chemical stability and most suitable for an optical disk memory, wherein an MoO₃ layer is provided between a base and a recording layer.

CONSTITUTION: The MoO₃ layer (optimally, having a thickness of 30~200Å) is provided between the base (e.g., a polycarbonate) and the recording layer (optimally, provided by vapor-depositing Sn or the like together with a compound such as SnS) to obtain the objective

recording medium.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭60-219097

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)11月1日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24
G 11 C 13/04

7447-2H

8421-5D

7341-5B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光情報記録媒体

⑮ 特 願 昭59-76161

⑯ 出 願 昭59(1984)4月16日

⑰ 発 明 者 吉 田 克 之 富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者 高 橋 洋 之 介 富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内
⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

明 細 書

1 発明の名称 光情報記録媒体

2 特許請求の範囲

支持体上に形成された記録層にレーザ光を照射することにより、情報を記録する光情報記録媒体において上記支持体と記録層間にM.O.層を設けたことを特徴とする光情報記録媒体。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高エネルギー密度の光ビームを用いて情報を記録するための光情報記録媒体に関するものである。

従来、レーザ等の高エネルギー密度の光ビームを用いる記録材料としては、銀塩等の感光材料の他に次のような熱的記録材料がある。この熱的記録材料に於いては、記録層は高い光学密度を有し、照射される高エネルギー密度の光ビームを吸収し局所的な温度上昇を生じ、融解、蒸発、凝集等の熱的変形をして、その光照射された部分が除去されることがあるいは、結晶から非晶質への相転移な

どによつて、非照射部分に対して光学的減度差、光反射率等の光学特性の変化を生じることにより情報が記録されるものである。このような熱的記録材料は一般に現像、定着等の処理を必要としないこと、通常の室内光では記録されないため暗室操作が不要であること、高コントラストの画像が得られること、情報の追加記録(アドオン)が可能であること等の利点を有する。

一般にこのような熱的記録材料への記録方法は、記録すべき情報を電気的な時系列信号に変換し、その信号に応じて強度変調されたレーザビームでその記録材料上を走査させて行なり場合が多い。この場合、リアルタイムで記録画像が得られるという利点を有する。

熱的記録材料は上記の様なユニークな特長を有するために、従来数多くの用途、例えば印刷用リソフイルムの代用、フアクシミリ用記録材料、IC用フォトマスク、マイクロフイルム等への応用が試みられ、一部実用化の段階に到達している。このような数多くの用途・応用があるために、記録

材料開発に関し、多くの機関により活発に研究がなされてきており、記録層に用いる材料についても、金属、プラスチック、染料等につき数多くの提案がなされてきている。具体的には、例えば M. L. Levese らの著による "Electron Ion and Laser Beam Technology" 第11回シンポジウムの記録(1969年)、Electronics誌(1968年5月/8日)第50頁、D. Maydan 著 "The Bell System Technical Journal" 誌50巻(1971年)第1761頁、C. O. Carlson 著 "Science" 誌第154巻(1966年)第1550頁等に記載されている。

(従来技術)

上記文献等に示されている材料を、実用システムの中に組み入れるためには、換言するならば感材としての実用性を賦与するためには、更に支持体、記録層、保護層等につき数多くの改良が必要とされ、実際に過去において数多くの特許、特許出願等がなされている。その中で最も多くの努力

が払われてきたのは記録感度の向上にあると見てよい。金属薄膜を用いた記録材料につき、過去における高感度化のための努力がどのようになされてきたかを概観すると以下の如くなる。

即ち、一般に Bi、Sn、In、Ag、Cr 等の金属薄膜を用いたものは高解像力、高コントラスト等の点で優れた性能を有するがその反面レーザ光に対する光反射率が50%以上のものが多く、レーザ光のエネルギーを有効に利用することが出来なため記録に要する光エネルギーが大きく、従つて高速走査で記録するには大出力のレーザ光源が必要となり、そのため記録装置が大規模かつ高価なものになるという欠点を有している。そこで記録感度の高い記録材料がいくつか探究されている。たとえば特公開46-40477号公報に、Be、Bi、Ge から成る構成の記録材料が記載されている。ここで Ge の層は Bi の層の照射光に対する反射率を低下させるものであり、Be 層は蒸発し易い層であり、いずれも Bi 単層の場合よりも少ないエネルギーによつて主たる記録層で

ある Bi 層の熱的な変形を促進させる。さらに反射減少ないし、反射防止をするための層は特開昭50-15115号公報や特公開51-14262号公報にも記載されている。また記録層とその支持体との間の熱伝導を減少させる層を設けたものは特開昭50-12637号公報や特開昭51-16036号公報に記載されている。また特開昭51-78236号公報および特開昭52-20821号公報にはある種の金属硫化物、金属ふつ化物あるいは金属酸化物を金属と重層あるいは混合した記録層が記載されている。また特開昭54-5742号公報には無機物質と有機物質とを混合した記録層が記載されている。さらに、特開昭58-55292号公報には、基板と記録層間に薄い酸化物層を設け、界面力を改良して記録感度を上昇させる光記録媒体が記載されている。

以上概観した如く、高感度化に関するものだけでも数多くの努力が過去に払われてきており、前述した如く、一部実用化の段階まで性能が向上してきている。然しながら、記録材料を用いるシス

テム及びその周辺技術の進歩もあり、新規の応用・用途に用いる記録材料のみならず、前述した従来の用途に用いる記録材料に関しても、更に高度の性能が強く要求されてきているのが現状である。特に、光ディスクメモリーの如く、新しい応用・用途に熱的記録材料を用いる場合、高性能化に対する要求は非常に強く、過去において開示された記録材料でこれらの要求を満足させることは実質的に困難であつた。

(発明の目的)

本発明の目的は下記(1)~(7)を満足する記録媒体を得ることにある。

- (1) 高速データ書き込みを可能にするために高感度であること。
- (2) 光学系を簡易化する上で、情報の反射脱取りが好ましく、それを行うためには記録層の光反射率が高いこと。
- (3) 記録情報の長期安定性(最低10年以上のアーカイバル性)を可能とする化学的安定性を有すること。

- (4) 高密度記録を可能とするための高解像力を有すること。
- (5) 読み取りの際の B/N 比を大きくするために、記録ピットの形状が良好であること（そのためには、記録層の粒状性等の不均一性は好ましくない）。
- (6) 製造適性が優れていること（例えば蒸着中の蒸発速度が安定しており、また蒸着中に分解等を起こさないこと）。
- (7) 無毒であること。

これら以外にも数多くの要求性能があるが、ここでは省略する。

上記諸性能の中、(1)と(2)は、前述した如く高反射率と高感度とは一般に相反する関係がある。このため、高反射率のままさらに記録感度を上げるためには、特開昭57-55233号公報に開示されている如く、基板—記録層間の界面力を変化させる方法が有効となる。しかし、本発明者らが上記公報に開示されている酸化物について詳細に検討したところ、実施例で後述する如く解像力の

上昇はみられたが記録感度の点で大きな効果がみいだせなかつた。

(発明の構成)

そこで本発明者らが研究を重ね、支持体と記録層間に様々な種類の無機化合物を設け、検討を行ったところ、 $M\circ O_3$ を用いると、上記公報に開示されている光記録媒体より高感度になることを見出し、本発明に至つたものである。すなわち本発明の好ましい記録層構成としては、支持体と記録層間に、 $M\circ O_3$ 層を設けたものである。

また、本発明の好ましい酸種としては $M\circ O_3$ 層の膜厚が $10\sim500\text{\AA}$ 、より好ましくは $30\sim300\text{\AA}$ 、最も好ましくは $30\sim200\text{\AA}$ であることを特徴とする光情報記録媒体である。

このように $M\circ O_3$ 層を用いた光記録媒体では、基板と記録層の界面力の変化により感度上昇しているため、 $A\text{r}$ レーザ等の可視光から半導体レーザの近赤外の波長領域にわたつて感度上昇の効果がある。また、本発明では $M\circ O_3$ 層を単独で設けるだけでなく基板と記録層の界面力を変化させ

ない範囲で SiO_2 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 In_2O_3 等の化合物を混合させて設けてもよい。

なお、本発明の $M\circ O_3$ 層を設ける方法としては蒸着（抵抗加熱、電子ビーム加熱）スパッタリング、イオンプレーティング等の種々の方法を用いることができるが、もちろん上記方法に限定されるものではない。本発明に用いられる記録層としては、特に制限はなく、当該技術分野で用いられる材料、例えば Ti 、 Zn 、 Sb 、 In 等の金属あるいは Bi 、 As 、 Se 等の半金属あるいは Ge 、 Si 等の半導体や、これらの合金又は組み合わせとして用いられる。これらの金属、半金属および半導体は、酸化物、ヨウ化物、フッ化物および硫化物等の化合物として用いてもよく、またこれらの化合物の共蒸着物として用いてもよい。特に Sb 、 Ge 、 In 等を Sb_2S_3 、 GeS 、 ZrO_2 等の化合物と共蒸着した場合、感度や光反射率等の光学特性の経時安定性の点で好ましく、また本発明の $M\circ O_3$ 層と組合せて用いると特に高い感度が得られる。

本発明に用いられる支持体としては、ポリメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、板状もしくは箔状の金属等一般の支持体が用いられ、厚み、あるいは形状等、特に限定されるものではない。

また、本発明の $M\circ O_3$ 層と支持体との間に、さらに高感度にするため、あるいは記録層がはがれないようにする目的のために適当な中間層を塗布、蒸着その他の手段によつて設けてもよい。たとえばヘロゲン化ポリオレフィン、ヘロゲン化ポリヒドロキシステレン、塩化ゴム、ニトロセルロースなどの有機物質、 SiO_2 、 SiO 等の非金属が好ましい。この中間層の厚さは、 $0.05\mu m\sim50\mu m$ が適当であるが、特に好ましくは $0.1\mu m\sim30\mu m$ である。

本発明の記録材料においては、支持体上に設けられた前記記録層上に無機物質又は有機質からなる保護層を設けてもよい。

記録層上に保護層を設けることは、記録材料と

しての耐久性、機械的強度、経時安定性の改善等に有効であつて本発明としては好ましい態様の一つであることは勿論である。

保護層としては無機物質又は有機物質のいずれでもよいが、使用する高エネルギー密度の光ビームに対して透過性であること、機械的強度が大であること、記録層として反応しにくいこと、被膜性の良いこと、製造が容易なこと等が要求される。

本発明に用いられる保護層としては、無機物質又は有機物質のいずれでもよいが、例えば無機の保護層としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO 、 MgO 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgF_2 、 CaF_2 等の透明な物質が望ましい。これらは真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等で形成される。

また有機物質を保護層として用いることは優れた方法である。かかる保護層として用いられる樹脂は種々のものが可能であるが、例えばポリスチレン、ステレン-無水マレイン酸樹脂のごときステレン系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアル

コール、ブタール、ポリビニルホルマールの如き酢酸ビニル系樹脂、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸メチルの如きメタクリル酸エステル系樹脂、ポリダイアセトンアクリルアミド、ポリアクリルアミドの如きアミド系樹脂、エチルセルローズ、酢酸ラクトンセルローズ、硝酸セルローズ、シアセチルセルローズの如きセルローズ系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレンの如きポリハロゲン化オレフィン、フェノール樹脂、可溶性ポリエステル、可溶性ナイロン、ゼラチン等及びこれらの共重合体等から選ばれる。これらの樹脂は種々の溶剤に溶かして既知の塗布方法により塗布することができる。

用いられる溶剤としては各種の溶剤があるが、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ヘキサン、シクロヘキサン、エチレンクロライド、メチレンクロライド、ベン

ゼン、クロルベンゼン、メタノール、エタノール、ブタノール、石油エーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトン等の中から使用する樹脂に応じて選ばれたい。

これらの樹脂の中には、マツト化剤、可塑剤、溶剤などの各種添加物を目的に応じて添加することが可能であり、特に炭素原子数が11以上の高級脂肪族成いは酸アミドを0.1~1.0wt%程度添加することは記録材料の膜面強度を向上させる点で効果がある。

また、これらの高級脂肪族成いは酸アミドの如き溶剤は保護層上に通常の方法で0.001~1μmの厚さに塗布することも可能である。本発明に用いられる保護層の膜厚は記録材料として要求される膜面強度、経時安定性、記録感度等から最適な厚さに選ばれるが、特に0.01μm~500μmの膜厚が好ましい。

保護層の別の形態として、特開昭56-127946号公報に開示されている如く、記録層とUV硬化樹脂でサンドイッチする方法あるいは特開

昭56-154605号公報明細書に開示されている如く、記録層と保護層間に空気ギャップを設ける形に保護層を形成することも可能である。特に、記録層を形成した支持体二枚を、シールを介して記録層同士を向い合せて固着させた形態（エアサンドイッチタイプ）は両面記録が可能であり、光ディスクメモリーの如く大容量の情報記録が要求される場合には特に最適な形態の一つである。

本発明の記録材料は、前述した如く光ディスクメモリー用途に最適であるが、印刷用リソフィルム、フアクシミリ記録材料、ICフォトマスク、マイクロフィルム等に使用可能なことももちろんであり、またそれらに限定されるものでもない。

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。
実施例

厚さ1.5mmのPMMA支持体上に、真空度 5×10^{-5} Torrの条件下で、純度99.9%の MoO_3 を抵抗加熱方式で蒸着を行つた。冷却

後、記録層となるI₂O₅とGeS₂の混合層の蒸着を行った。記録層の混合率の制御、さらにMoO₃層、記録層の膜厚の制御は、水晶振動子型の膜厚モニターにより行つた。以上のようにして、MoO₃層膜厚10~500Å、記録層膜厚75Å(I₂O₅体積パーセントで41.5%)の記録媒体を得た。また比較のため上記と同様の方法により特開昭53-20821号公報に開示されている酸化物としてMoO₃、および特開昭58-55292号公報に開示されている酸化物としてSiO₂を用いた記録媒体をえた。

以上のようにして作製した試料にビーム径1~2μmのArレーザ光を静止状態で100nsec照射して、記録媒体の書き込みしきい値(レーザ出力)の比較を行つた。この際の書き込みしきい値は、光学顕微鏡により判断を行つた。第一図はMoO₃膜厚と書き込みしきい値の関係を示したもので、MoO₃膜厚を30Åにすると急激に感度上昇がみられ、200Åまで、感度は上昇していく。しかし、それ以上の膜厚にすると感度は再

び低下していく。このように、支持体と記録層間にMoO₃層を設けることにより、約50%の感度上昇がみられた。

また、同様にMoO₃及びSiO₂を100Å設けた記録媒体では解像力の上昇はみられたが、感度上昇の効果はみられなかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のMoO₃を設けた記録媒体とMoO₃及びSiO₂を設けた記録媒体の書き込みしきい値を示したグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

第 1 図

